

pp. 17

⑩ 日本国特許庁(J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-167320

⑬ Int. Cl.⁵

C 08 F 220/20
220/26
299/00

識別記号

MMV
MRM

庁内整理番号

8620-4 J
7445-4 J ※

⑭ 公開 平成2年(1990)6月27日

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全11頁)

⑮ 発明の名称 光学材料

⑯ 特 願 平1-224513

⑰ 出 願 平1(1989)9月1日

優先権主張 ⑱ 昭63(1988)9月9日 ⑲ 日本(J P) ⑳ 特願 昭63-224410

㉑ 発 明 者 松 田 立 人 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会社中央研究所内

㉒ 発 明 者 船 江 保 明 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会社中央研究所内

㉓ 発 明 者 吉 田 政 弘 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会社中央研究所内

㉔ 出 願 人 日本触媒化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

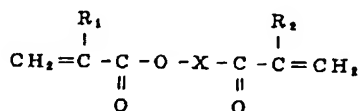
光 学 材 料

2. 特許請求の範囲

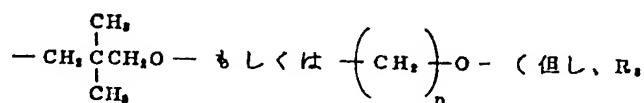
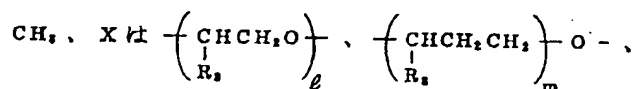
1. 下記一般式(1)~(2)で示される多官能(メタ)アクリレート(1)種または2種以上からなる重合性単量体(I)5~94.5重量%、スチレン及び/または α -メチルスチレンからなる重合性単量体(II)5~94.5重量%ならびに不飽和ニトリルからなる重合性単量体(III)0.5~40重量%(ただし重合性単量体成分の合計は100重量%である。)からなる重合性単量体成分をラジカル重合して得られる低比重で耐衝撃性に優れた高屈折率樹脂からなる光学材料。

(記)

一般式(1)

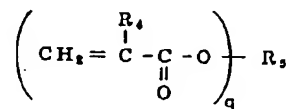


(式中、 R_1 及び R_2 はそれぞれ独立にHもしくは



はH、 CH_3 もしくはOH、 ℓ および m は2~14の整数、 n は4~14の整数である。)を要す。]

一般式(2)



(式中、 R_4 はHもしくは CH_3 、 R_5 は原子価 q のエーテル、アルコール、エステルを含んでいてもよい飽和脂肪族炭化水素基を表し、 q は2~6の整数を表す。)

2. 重合性単量体成分が、更に重合性単量体(I)、(II)および/または(III)とラジカル共重合可能な他の重合性単量体(IV)も含む請求項1記載

の光学材料。

3. 重合性単量体(N)が(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アリルエステル、アリルカーボネート、アリルエーテル、エポキシ(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレートからなる群より選ばれた1種もしくは2種以上の重合性単量体である請求項2記載の光学材料。

4. 重合性単量体(N)として、(メタ)アクリル酸エステルからなる群より選ばれた1種もしくは2種以上を1～50重量%の量で用いる請求項3記載の光学材料。

5. 重合性単量体(N)として、(メタ)アリルエステル、アリルカーボネートおよびアリルエーテルからなる群より選ばれた1種もしくは2種以上を0.1～30重量%の量で用いる請求項3記載の光学材料。

6. 重合性単量体(N)として、エポキシ(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレートおよびウレタン(メタ)アクリレートからなる

して用いる場合、同一焦点距離のレンズを得るために、高屈折率の透明性合成樹脂は低屈折率の材料に比べてレンズの厚さをより薄くすることが可能となる。薄いレンズを使用すると光学集成体の中のレンズによつて占められる空間の体積を減らすことができ光学装置を軽量小型化する利点が生じる。また、より耐久性の光学材料を得るために、衝撃強度もより高いことが望ましい。

従来、プラスチックレンズ材料として用いられている樹脂としてはジエチレングリコールビスアリルカーボネート樹脂、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート等が一般に知られているが、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート樹脂及びポリメチルメタクリレートは屈折率が1.49～1.50と小さいため、これらの樹脂をプラスチックレンズに成形すると無機光学ガラスレンズに比較して中心厚、コバ厚及び曲率が大きくなるという欠点があつた。また、ポリカーボネートは屈折率が1.58～1.59と高いが成形時に複屈折が生じ易く、光学的均一性において欠点があつた。更に、ポリメチルメタクリレートやポリカーボネートは非架橋構造の熱可塑性樹脂であるために切削加工や玉摺加工時に樹脂が融着し、このような加工が必要とされる分野、例えば精密光学機器用レンズ、光学素子や眼鏡レンズ材料としては満足できるものではなかつた。

群より選ばれた1種もしくは2種以上を1～50重量%の量で用いる請求項3記載の光学材料。

7. 請求項1～6項記載の光学材料からなるレンズ。

3. 発明の詳細な説明

〈産業上の利用分野〉

本発明は新規な低比重、無色透明で且つ耐衝撃性に優れた高屈折率樹脂からなる光学材料に関する。

〈従来の技術〉

レンズ、プリズム、光導波路、ディスク基盤のような光学部材等を製造するために使用される材料は無色で透明であることが必要であるが、特に眼鏡レンズの場合、無機光学材料に替わる素材として透明性合成樹脂がその軽量性や耐衝撃性、成形加工性、染色性が良好なことから有機光学材料として適用範囲を拡大しつつ有る。

光学材料としての透明性合成樹脂には種々の特性が要求されるが、中でもその屈折率は極めて重要な効果をもたらすものである。例えばレンズと

あつた。更に、ポリメチルメタクリレートやポリカーボネートは非架橋構造の熱可塑性樹脂であるために切削加工や玉摺加工時に樹脂が融着し、このような加工が必要とされる分野、例えば精密光学機器用レンズ、光学素子や眼鏡レンズ材料としては満足できるものではなかつた。

上記のごとき熱可塑性樹脂の欠点を改善するために、架橋剤としてエチレングリコールジメタクリレートを用いて架橋構造を有する樹脂を製造する方法は従来から知られている(特開昭49-64691号)が、このエチレングリコールジメタクリレートを用いて得られる樹脂は耐衝撃性が悪い。

また、特開昭62-34102号において高屈折率成分として芳香環がハロゲンで置換されたスチレン誘導体を使用する例が開示されているが、このものの使用は比重を大きくし、かつ耐光性が悪いという欠点がある。

〈本発明が解決しようとする課題〉

本発明の目的は、無色透明性、耐熱性、耐衝撃

性に優れ、且つ低比重の高屈折率・低分散樹脂からなる光学材料を提供することにある。

(課題を解決するための手段及び作用)

本発明者らはこのような現状に鑑み鋭意検討を重ねた結果、特定組成の単量体成分をラジカル重合開始剤の存在下に重合して得られる樹脂が上記問題点を解決し、無色透明性、耐熱性、耐衝撃性に優れ低比重でしかも高屈折率・低分散であり、該樹脂は光学材料として好適なものであることを見だし、本発明を完成するに至つたものである。

即ち、本発明は下記一般式(1)~(2)で示される多官能(メタ)アクリレート(1)種または2種以上からなる重合性単量体〔I〕5~94.5重量%、スチレン及び/または α -メチルスチレンからなる重合性単量体〔II〕5~94.5重量%ならびに不飽和ニトリルからなる重合性単量体〔III〕0.5~40重量%(ただし、重合性単量体成分の合計は100重量%である。)からなる重合性単量体成分をラジカル重合して得られる低比重で耐衝撃性に優れた高屈折率樹脂からなる光学材料に関するもので

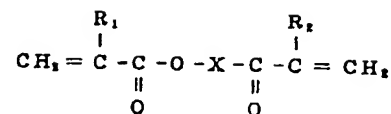
エーテル、アルコール、エステルを含んでいてもよい飽和脂肪族炭化水素基を表し、qは2~6の整数を表わす。)

本発明に用いる重合性単量体〔I〕としては前記一般式(1)もしくは(2)で示されるものであれば特に制限されず、例えばジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ノナエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラデカエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ノナプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ドデカンジオールジ(メタ)アクリレート等のアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート類;トリメチロールプロ

ある。

(記)

一般式(1)



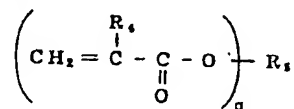
(式中、 R_1 及び R_2 はそれぞれ独立にHもしくは

CH_3 、Xは $\left(\text{CHCH}_2\text{O}\right)_\ell$ 、 $\left(\text{CHCH}_2\text{CH}_2\right)_m\text{O}-$ 、

$-\text{CH}_2\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{CH}_2\text{O}-$ もしくは $\left(\text{CH}_2\right)_n\text{O}-$ (但し、

R_1 はH、 CH_3 もしくはOH、 ℓ およびmは2~14の整数、nは4~14の整数である。)を表わす。)

一般式(2)



(式中、 R_1 はHもしくは CH_3 、 R_2 は原子価qの

パントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート等を挙げることができ、これらの1種または2種以上を用いることができる。

本発明に用いる重合性単量体〔II〕はスチレンおよび/または α -メチルスチレンであり、これらはそれぞれ単独でまたは2種の混合物として用いる。

本発明に用いる重合性単量体〔III〕はアクリロニトリルおよび/またはメタクリロニトリルであり、これらはそれぞれ単独でまたは2種の混合物として用いる。

本発明の光学材料を得る際に用いる重合性単量体成分は重合性単量体〔I〕、〔II〕および〔III〕のみからなるものであつてもよいが、必要により他の物性を付与する目的で他の重合性単量体〔N〕を共

重合成分に用いてもよい。使用できる他の重合性単量体〔Ⅳ〕としては重合性単量体〔Ⅰ〕、〔Ⅱ〕および／または〔Ⅲ〕とラジカル共重合可能なものであれば特に制限されず、重合性単量体〔Ⅱ〕や〔Ⅲ〕に該当しない単官能モノマー、重合性単量体〔Ⅰ〕に該当しない多官能モノマーのほかオリゴマーと総称される重合性高分子が使用できる。このような重合性単量体〔Ⅳ〕の具体例としては、例えばメチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、4-ヒープチルシクロヘキシルメタクリレート、2,3-ジブロモプロピルメタクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2-メタクリロイルオキシメチルチオフェン、3-メタクリロイルオキシメチルチオフェン、2-(2-メタクリロイルオキシエチル)チオフェン、2-トリシクロ〔5.2.1.0^{2,6}〕-3-デセニルオキシエチルメタクリレート、メチル-2-クロロアクリレート、メチル-2-ブロモアクリレート、シクロヘキシル-2-クロロアクリレート、シクロ

ものである。このような特徴を発現させるために、重合性単量体〔Ⅰ〕の使用量は重合性単量体成分中5～94.5重量%の量であり、好ましくは10～90重量%である。5重量%未満の量では架橋密度が小さくなり耐熱性や切削加工性、玉摺加工性、耐衝撃性等の向上に対する効果が小さくなり、94.5重量%を超える量では得られる樹脂の屈折率が小さくなる。

重合性単量体〔Ⅱ〕は得られる樹脂に高屈折率を付与するために用いるものである。このような特徴を充分発現させるためには重合性単量体〔Ⅱ〕の使用量は、重合性単量体成分中5～94.5重量%の量であり、好ましくは10～90重量%である。5重量%未満の量では得られる樹脂の屈折率変化に及ぼす寄与が小さく、94.5重量%を超える量では架橋密度が小さくなり、耐熱性や切削加工性、玉摺加工性、耐衝撃性等の向上に対する効果が小さい。

重合性単量体〔Ⅲ〕は得られる高屈折率樹脂の耐衝撃性を飛躍的に向上させるために用いるもので

ヘキシル-2-ブロモアクリレート、2-トリシクロ〔5.2.1.0^{2,6}〕-3-デセニルオキシエチル-2-クロロ~~ア~~アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート等の単官能または多官能(メタ)アクリル酸エステル類；安息香酸アリル、フタル酸ジアリル、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート、2,2-ビス(4-アリルオキシカルボニルオキシエトキシ-3,5-ジブロモフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-アリルオキシ-3,5-ジブロモフェニル)プロパン等のアリルエステル、アリルカーボネート、アリルエーテル類；エポキシ(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート等の反応性オリゴマー類を挙げることができる。

本発明において、重合性単量体〔Ⅰ〕は高屈折率樹脂に架橋構造を付与せしめ、よつて耐熱性に優れ、切削加工や玉摺加工時に融着や目詰まりが生じにくく加工時に樹脂分が付着することのない耐熱性のある高屈折率光学材料を得るために用いる

ある。このような特徴を充分発現させるためには重合性単量体〔Ⅲ〕の使用量は、重合性単量体成分中0.5～40重量%の量であり、好ましくは2～30重量%である。0.5重量%未満の量では得られる高屈折率樹脂の耐衝撃性の向上に対する効果が小さくなり、40重量%を超える量では得られる樹脂の耐熱性が低くなる。

重合性単量体〔Ⅳ〕は得られる高屈折率樹脂に上記で述べた以外の種々の特性を付加するために用いるものである。例えば上記重合性単量体〔Ⅳ〕のうち(メタ)アクリル酸エステルは得られる高屈折率樹脂の屈折率、耐熱性、成形加工性等を任意に調節する上で重合性単量体〔Ⅰ〕、〔Ⅱ〕及び〔Ⅲ〕を補うものであり、重合性単量体成分中1～50重量%の量とするのが好ましい。また、(メタ)アリルエステル、アリルカーボネート、アリルエーテル類は重合反応を制御する上で有用で、特に注型重合においては生産の歩留りを上げる効果があり、重合性単量体成分中0.1～30重量%、更に好ましくは0.5～20重量%の量で使用するの

がよい。エポキシ(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート等の反応性オリゴマー類は重合時の収縮率を緩和する効果があるうえに、注型重合における生産の歩留りを向上させる効果があり、重合性単量体成分中1~50重量%、更に好ましくは5~40重量%の量で使用するのがよい。

本発明の光学材料として有効な高屈折率樹脂は、重合性単量体(I)、(II)および(III)を必須成分とし、必要により重合性単量体(IV)を含む重合性単量体成分をラジカル重合することにより得られるものである。

ラジカル重合の方法は特に制限されることなく従来から周知の方法を採用できるが、その具体例としては例えば、

- ① 重合性単量体成分をラジカル重合開始剤の存在下に加熱重合する方法。
- ② 重合性単量体成分を光増感剤の存在下に紫外線重合する方法。
- ③ 重合性単量体成分を電子線重合する方法。

成形法によつても高屈折率樹脂とすることもできる。注型重合以外の場合は、重合した後所望の形状に形付する工程を必要とする。重合に際し使用できるラジカル重合開始剤としては、例えばベンゾイルパーオキシド、アセチルパーオキシド、ジメチルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシド、ジブチルパーオキシド、ジペンチルパーオキシド、ジヘキシルパーオキシド、ジヘプチルパーオキシド、ジオクチルパーオキシド、ジノニルパーオキシド、ジデシルパーオキシド、ジドデシルパーオキシド、ジステアリン酸パーオキシド、ジミステリン酸パーオキシド、ジパルミチン酸パーオキシド、ジミリスチン酸パーオキシド、ジラウリン酸パーオキシド、ジステアリン酸パーオキシド、ジミステリン酸パーオキシド、ジパルミチン酸パーオキシド、ジミリスチン酸パーオキシド、ジラウリン酸パーオキシド等の過酸化物や2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、1,1'-アゾビス(シクロヘキサノ-1-カルボニトリル)等のアゾ系化合物等を挙げることができる。これらの1種または2種以上を通常重合性単量体成分に対し0.01~1.0重量%、好ましくは0.05~5重量%の範囲で、必要により促進剤として使用して用いることができる。

重合条件は重合性単量体の種類、組成比および重合開始剤の種類によつて影響を受けるので一概に限定できないが、一般に比較的低温で重合を開始し、ゆっくり温度を上げていき、重合終了時

等を挙げることができる。

①の方法は最も一般的な方法であり、装置も簡便である上に、ラジカル重合開始剤も比較的安価である。

②の方法による場合は、硬化速度が速く、重合時間を短くすることができる。

③の方法では、ラジカル重合開始剤や光増感剤の不存在下でも重合できるので、高屈折率樹脂中の不純物の混入を少なくすることもできる。

①の方法による場合、その重合の手法は特に制限されず従来からの公知の方法、例えば塊状重合、溶液重合、懸濁重合等の方法を挙げることができる。これらの方法のうちレンズの製造においては、注型重合により重合時に所望の形状に形付できるために塊状重合によるのが好ましく、例えばラジカル重合開始剤を加えた重合性単量体成分をガラス製のモールドに注入して、30~60℃から次第に昇温して重合させる方法がその具体例である。また、重合開始剤の種類及び使用量を適宜選択することにより反応インジェクションモールド法の

に高温下で後重合を行い硬化させる重合法が好適である。また、重合時間は各種の条件によつて異なるので予めこれらの条件に依じた最適の時間を決定するのが好適であるが、一般に2~40時間で重合が完結するように条件を選ぶのが好ましい。

②及び③の方法による場合は通常、注型による塊状重合の方法を採用するのが好適である。但し、②の方法の場合は光増感剤の存在下とすることを必要とする。例えば②の方法では重合性単量体成分に光増感剤を配合し、紫外線を照射することにより、③の方法では重合性単量体成分にそのまま電子線を照射することにより、容易に高屈折率樹脂とすることができる。この際、②の方法において使用できる光増感剤としては、例えばベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、2-ヒドロキシ-2-ベンゾイルプロパン、ベンジルジメチルケタール、アゾビスイソブチロニトリル、チオキサントン等の光増感剤を使用することができる。これらの1種または2種以上を通常

重合性単量体成分に対し、0.01～10重量%、好ましくは0.05～8重量%の範囲で用いることができる。

本発明において①～③のいずれの方法によるかは、得られる高屈折率樹脂からなる光学材料に所望される性能に応じて適宜選択すればよく、場合によつては複数個の方法を組み合わせてもよい。

本発明の光学材料は公知の添加剤、例えば紫外線吸収剤、酸化防止剤、防滴剤、着色剤等を適宜含んでいてもよい。これら添加剤は、重合前の重合性単量体成分に予め配合しておいても良く、また重合した後の高屈折率樹脂に当業者に周知の方法で配合してもよい。

本発明の光学材料は前記手順で製造される高屈折率樹脂を用いてなる。例えば前記で詳細に説明した製造方法のうち注型重合の方法によるものは、そのまま又は表面に適当な処理を施して本発明の光学材料とすることができる。また、他の方法によるものは、適当な形状に形付し、必要があれば更にその表面に適当な処理を施して本発明の光学

〔屈折率とAbbe数〕

注型重合物により得た厚さ1.5mmのシート状重合物の小片についてAbbeの屈折計を用いて屈折率を測定し、分散表からAbbe数の値を求めた。

〔全光線透過率〕

注型重合物により得た厚さ1.5mmのシート状重合物について濁度計を用いて測定した。

〔切削加工性〕

注型重合物により得た厚さ1.5mmのシート状重合物をダイヤモンドカッターにて切断し、その際の切断面の割れ、ヒビ、融着等の有無を観察した。全く割れ、ヒビ、融着等のないものを○印で表示した。それ以外の不良のものについては不良点を表示した。

〔耐熱性〕

注型重合物により得た厚さ1.5mmのシート状重合物を100℃の熱風乾燥機中に3時間入れ、その際のソリ等の変形を観察した。全く変形の認められなかつたものを○印で表示した。それ

材料とすることができる。

〔発明の効果〕

本発明の光学材料は、重合性単量体〔I〕、〔II〕および重合性単量体〔III〕を必須成分とする重合性単量体成分を用いるために、無色透明性、耐衝撃性に優れ、耐熱性や切削加工性も優れた低比重の高屈折率樹脂からなるものである。

従つて、本発明の光学材料は、高屈折率、重量、無色透明である上に、耐衝撃性、耐熱性、切削加工性にも優れたものであるため、例えばレンズ、プリズム、光ファイバー、光導波路、光ディスク、フィルム等の部材として好適なものである。

〔実施例〕

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。なお、各実施例における物性評価の方法は次の通りである。

〔無色透明性〕

注型重合により得た厚さ1.5mmのシート状重合物について着色度合を目視観察することにより判定した。

以外の不良のものについては不良点を表示した。

〔鉛筆硬度〕

JIS K 5400に準じて測定した。

〔耐衝撃性（レンズ）〕

ASTM F 659に準じて評価した。即ち、中心厚TemmのレンズにWgの鋼球をHcmの高さより落下させ、レンズが割れないものをWXH/Tcとして表示した。

〔染色性〕

分散染料（デイスパースブラウン）とキャリア剤を溶解した熱湯（85℃以上）にレンズを10分間浸し、染色状態を観察した。色ムラなく染色できたものを○印で表示した。それ以外の不良のものについては不良点を表示した。

〔外 観〕

色相、透明性、光学的面状態を目視観察し、無色透明で面状態の良いものを「良好」と表示した。

実施例 1

テトラエチレングリコールジメタクリレート50

重量部、スチレン40重量部、アクリロニトリル10重量部、2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルパレロニトリル0.1重量部と2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフエニル)ベンゾトリアゾール0.1重量部の混合物を2枚のガラス板とシリコンラバー製のガasketよりなるモールド中に注入し、50℃で6時間保持し、以後110℃まで16時間かけて昇温し重合した。得られた高屈折率樹脂〔1〕は無色透明であつた。この高屈折率樹脂の光学材料としての諸物性を第1表に示した。

実施例2

2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルパレロニトリルの代わりにジイソプロピルパーオキシジカーボネート0.2重量部を用いた以外は実施例1と同様に行つた。得られた高屈折率樹脂〔2〕は無色透明であつた。この高屈折率樹脂の光学材料としての諸物性を第1表に併せて示した。

実施例3

テトラエチレングリコールジメタクリレート50重量部、スチレン40重量部、アクリロニトリル

50℃で1時間、60℃で16時間、90℃で2時間、さらに110℃で2時間かけて重合した。得られた比較用樹脂〔1〕は無色透明であつた。この比較用樹脂の光学材料としての諸物性を第1表に併せて示した。

比較例2

メチルメタクリレート100重量部と2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルパレロニトリル0.5重量部との混合物を2枚のガラス板とシリコンラバー製のガasketよりなるモールド中に注入し、50℃で6時間、60℃で16時間、さらに90℃で2時間かけて重合した。得られた比較用樹脂〔2〕は無色透明であつた。この比較用樹脂〔2〕の光学材料としての諸物性を第1表に併せて示した。

比較例3～4

実施例1において重合性単量体成分の組成を第1表に示した通りとする以外は実施例1と同様の方法で比較用樹脂〔3〕～〔4〕を得た。それらの光学材料としての諸物性を第1表に併せて示した。

10重量部とベンゾインイソプロピルエーテル2.0重量部の混合物を2枚のガラス板とシリコンラバー製のガasketよりなるモールド中に注入し、80w/cmのランプ出力を持つ3kw高圧水銀灯を用い10cmの距離から照射それぞれ延べ120秒間紫外線を照射した。その後110℃で2時間加熱重合させた。得られた高屈折率樹脂〔3〕は無色透明であつた。この高屈折率樹脂の光学材料としての諸物性を第1表に併せて示した。

実施例4～7

実施例1において原料単量体の組成を第1表に示した通りとする以外は実施例1と同様の方法で高屈折率樹脂〔4〕～〔7〕を得た。それらの光学材料としての諸物性を第1表に併せて示した。

比較例1

ジエチレングリコールビスアリルカーボネート100重量部とジイソプロピルパーオキシジカーボネート2.5重量部との混合液を2枚のガラス板とシリコンラバー製のガasketよりなるモールドに注入し、40℃で1時間、45℃で1時間、

実施例8

ジプロピレングリコールジメタクリレート50重量部とスチレン40重量部、アクリロニトリル10重量部、2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルパレロニトリル0.1重量部と2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフエニル)ベンゾトリアゾール0.1重量部の混合物を2枚のガラス板とシリコンラバー製のガasketよりなるモールド中に注入し、50℃で6時間保持し、以後110℃まで16時間かけて昇温し重合した。更に110℃で2時間保持し後重合した。得られた高屈折率樹脂〔8〕は無色透明であつた。この高屈折率樹脂の光学材料としての諸物性を第2表に示した。

実施例9～13

実施例8において原料単量体の組成を第2表に示した通りとする以外は実施例8と同様の方法で高屈折率樹脂〔9〕～〔13〕を得た。それらの光学材料としての諸物性を第2表に併せて示した。

実施例14

トリメチロールプロパントリメタクリレート50

重量部、スチレン40重量部、アクリロニトリル10重量部、2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル0.1重量部と2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフエニル)ベンゾトリアゾール0.1重量部の混合物を2枚のガラス板とシリコンラバー製のガスケットからなるモールド中に注入し、50℃で6時間保持し、以後110℃まで16時間かけて昇温し重合した。更に110℃で2時間保持し後重合した。得られた高屈折率樹脂〔14〕は無色透明であつた。この高屈折率樹脂の光学材料としての諸物性を第2表に併せて示した。

実施例15～17

実施例14において原料単量体の組成を第2表に示した通りとする以外は実施例14と同様の方法で高屈折率樹脂〔15〕～〔17〕を得た。それらの光学材料としての諸物性を第2表に併せて示した。

実施例18

テトラエチレングリコールジメタクリレート30重量部、トリメチロールプロパントリメタクリレ

9重量部、スチレン46重量部、アクリロニトリル9重量部、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフエニル)ベンゾトリアゾール0.1重量部と4-メタクリロイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン0.1重量部からなる原料単量体にラウロイルパーオキサイド0.2重量部と1-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエイト0.3重量部を加え、混合物を内径75mmで度数が-3.00Dのレンズが得られるように設計されたガラス型と軟質ポリ塩化ビニルからなるガスケットで作られた空間に注入した。

これを恒温槽中で、50℃で4時間保つた後、15時間かけて120℃まで徐々に昇温し、更に120℃で30分保持することにより注型重合を行つた。次いで、ガラス型とガスケットを重合生成物から脱着することにより直径75mmで、度数-3.00Dのレンズ〔1〕を得た。得られたレンズ〔1〕の光学的面状類は良好であり、レンズとしての諸物性は第4表に示したように優れたものであつた。

ート10重量部、スチレン50重量部、アクリロニトリル10重量部、2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル0.1重量部と2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフエニル)ベンゾトリアゾール0.1重量部の混合物を2枚のガラス板とシリコンラバー製のガスケットからなるモールド中に注入し、50℃で6時間保持し、以後110℃まで16時間かけて昇温し重合した。更に110℃で2時間保持し後重合した。得られた高屈折率樹脂〔18〕は無色透明であつた。この高屈折率樹脂の光学材料としての諸物性を第3表に示した。

実施例19～26

実施例18において原料単量体の組成を第3表に示した通りとする以外は実施例18と同様の方法で高屈折率樹脂〔19〕～〔26〕を得た。それらの光学材料としての諸物性を第3表に併せて示した。

実施例27

テトラエチレングリコールジメタクリレート36重量部、1,3-ブタンジオールジメタクリレート

実施例28～32

原料単量体および重合開始剤からなる混合物の組成を第4表に示した通りに変更したこと以外は実施例27と同様にして、レンズ〔2〕～〔6〕を得た。それらのレンズとしての諸物性は第4表に示したように優れたものであつた。

比較例5～8

原料単量体および重合開始剤からなる混合物の組成を第4表に示した通りに変更したこと以外は実施例27と同様にしてレンズ〔7〕～〔10〕を得た。それらのレンズの諸物性を第4表に示した。レンズとして要求される物性を満足していなかつた。

第 1 表

実施例	原料単量体				重合開始剤	添加剤	外 観	屈 折 率	アツベ数	全光線透過率(%)	切 削加工性	耐熱性
	(I)	(II)	(III)	(IV)								
1	4EG (50)	St (40)	AN (10)	—	V-65 (0.1)	HMPBT (0.1)	無色透明	1.543	46.7	90	○	○
2	4EG (50)	St (40)	AN (10)	—	IPP (0.2)	HMPBT (0.1)	、	1.543	46.7	90	○	○
3	4EG (50)	St (40)	AN (10)	—	BIB (2.0)	HMPBT (0.1)	、	1.543	46.7	90	○	○
4	3EG (50)	St (40)	AN (10)	—	V-65 (0.1)	HMPBT (0.1)	、	1.550	43.1	91	○	○
5	3EG (40)	St (40)	AN (10)	BzMA (10)	V-65 (0.1)	HMPBT (0.1)	、	1.549	41.0	91	○	○
6	4EG (40)	α -St (40)	AN (20)	—	V-65 (0.1)	HMPBT (0.1)	、	1.540	41.6	90	○	○
7	2EG (40)	St (50)	AN (10)	—	V-65 (0.1)	HMPBT (0.1)	、	1.550	43.1	90	○	○
比較例 1	—	—	—	ADC (100)	IPP (2.5)	—	無色透明	1.498	58.8	91	○	○
比較例 2	—	—	—	MMA (100)	V-65 (0.5)	—	、	1.491	57.8	91	融着	変形
比較例 3	4EG (80)	—	AN (20)	—	V-65 (0.1)	HMPBT (0.1)	、	1.509	51.8	90	○	○
比較例 4	—	St (80)	AN (20)	—	V-65 (0.1)	HMPBT (0.1)	、	1.577	33.4	90	融着	変形

第 2 表

実施例	原料単量体				重合開始剤	添加剤	外 観	屈 折 率	アツベ数	全光線透過率(%)	切 削加工性	耐熱性
	(I)	(II)	(III)	(IV)								
8	2PG (50)	St (40)	AN (10)	—	V-65 (0.1)	HMPBT (0.1)	無色透明	1.538	46.7	90	○	○
9	2PG (40)	St (50)	AN (10)	—	V-65 (0.1)	HMPBT (0.1)	、	1.547	40.3	90	○	○
10	PM (45)	St (45)	AN (10)	—	V-65 (0.1)	HMPBT (0.1)	、	1.543	41.3	90	○	○
11	HM (40)	St (55)	AN (5)	—	V-65 (0.1)	HMPBT (0.1)	、	1.551	39.7	90	○	○
12	BM (40)	St (50)	AN (10)	—	V-65 (0.1)	HMPBT (0.1)	、	1.547	40.3	90	○	○
13	2PG (50)	α -St (40)	AN (10)	—	V-65 (0.1)	HMPBT (0.1)	、	1.538	46.7	90	○	○
14	TMTM (50)	St (40)	AN (10)	—	V-65 (0.1)	HMPBT (0.1)	、	1.538	46.7	90	○	○
15	PETM (40)	St (50)	AN (10)	—	V-65 (0.1)	HMPBT (0.1)	、	1.547	40.3	90	○	○
16	2PETM (30)	St (60)	AN (10)	—	V-65 (0.1)	HMPBT (0.1)	、	1.556	38.3	90	○	○
17	TMTM (50)	α -St (40)	AN (10)	—	V-65 (0.1)	HMPBT (0.1)	、	1.538	46.7	90	○	○

第 3 表

実施例	原料単量体				重合開始剤	添加剤	外 観	屈 折 率	アツベ数	全光線透過率(%)	切 削加工性	耐熱性
	(I)	(II)	(III)	(IV)								
18	4EG (30) TMTM (10)	St (50) (50)	AN (10) (10)	—	V-65 (0.1)	HMPBT (0.1)	無色透明	1.545	39.1	91	○	○
19	4EG (30) PETM (10)	St (50) (50)	AN (10) (10)	—	V-65 (0.1)	HMPBT (0.1)	"	1.546	38.9	91	○	○
20	4EG (30) 2PETM (10)	St (50) (50)	AN (10) (10)	—	V-65 (0.1)	HMPBT (0.1)	"	1.547	38.7	91	○	○
21	3EG (30) TMTM (10)	St (50) (50)	AN (10) (10)	—	V-65 (0.1)	HMPBT (0.1)	"	1.545	37.8	91	○	○
22	4EG (30) TMTM (10)	a-St (50) (50)	AN (10) (10)	—	V-65 (0.1)	HMPBT (0.1)	"	1.546	39.2	91	○	○
23	4EG (50)	St (30) a-St (10)	AN (10) (10)	—	V-65 (0.1)	HMPBT (0.1)	"	1.542	44.0	91	○	○
24	4EG (40)	St (45)	AN (10)	ADC (5)	V-65 (0.2)	HMPBT (0.1)	"	1.546	46.7	91	○	○
25	4EG (40)	St (40)	AN (5)	PUMA (15)	V-65 (0.1)	HMPBT (0.1)	"	1.543	43.0	91	○	○
26	4EG (50) (40)	St (30) a-St (10)	AN (10) (10)	—	V-65 (0.1)	HMPBT (0.1)	"	1.541	43.5	91	○	○

第 4 表

実施例	原料単量体				重合開始剤	添加剤	外 観	ジブター	屈 折 率	アツベ数	鉛筆硬度	切 削加工性	耐熱性	染色性	耐衝撃性 ($g \times cm/s$)	比重 (g/cm^3)
	(I)	(II)	(III)	(IV)												
27	4EG (36) BG (4)	St (46)	AN (9)	—	LPO (0.2) BEH (0.3)	HMPBT (0.1) NMP (0.1)	良好	-3.0D	1.547	38.3	4H	○	○	○	225×127/1.03	1.14
28	4EG (38) TMTM (5)	St (48)	AN (9)	—	"	"	"	-3.0D	1.549	39.3	3H	○	○	○	95×127/1.99	1.13
29	4EG (40)	St (50)	AN (10)	—	"	"	"	-3.0D	1.551	42.6	3H	○	○	○	95×100/1.60	1.14
30	4EG (40)	St (50)	AN (10)	—	LPO (0.2) V60 (0.2)	"	"	-3.0D	1.551	42.6	3H	○	○	○	95×100/1.50	1.14
31	4EG (36) BG (9)	St (32) a-St (14)	AN (9)	—	LPO (0.2) BEH (0.3)	"	"	-3.0D	1.549	41.0	4H	○	○	○	95×80/1.40 1.54	1.12
32	2EG (40)	St (50)	AN (10)	—	"	"	"	-5.0D	1.550	41.5	3H	○	○	○	50×80/1.40	1.14
比較例 5	—	St (50)	AN (10)	EG (40)	"	"	"	-3.0D	1.550	41.9	4H	○	○	○	162×80/1.50 (FDA 不合格)	1.14
比較例 6	—	St (60)	AN (40)	—	"	"	"	-3.0D	1.560	36.0	2H	脆 層	変 形	染 ま ら ない	50×127/1.80	1.12
比較例 7	4EG (80)	—	AN (20)	—	"	"	"	-3.0D	1.509	50.9	HB	○	変 形	染 色 ムラ	95×127/1.80	1.13
比較例 8	2EG (50)	St (50)	—	—	"	"	"	-3.0D	1.545	44.5	3H	○	○	○	162×80/1.45 (FDA 不合格)	1.14

なお、第1～4表中の略号は次の化合物名を示すものとする。

EG : エチレングリコールジメタクリレート
 2EG : ジエチレングリコールジメタクリレート
 3EG : トリエチレングリコールジメタクリレート
 4EG : テトラエチレングリコールジメタクリレート
 4EG' : テトラエチレングリコールジアクリレート
 2PG : ジプロピレングリコールジメタクリレート
 BG : 1,3-ブタンジオールジメタクリレート
 BM : ブチレングリコールジメタクリレート
 PM : ペンタンジオールジメタクリレート
 HM : ヘキサンジオールジメタクリレート
 TMTM : トリメチロールプロパントリメタクリレート
 PETM : ペンタエリスリトールトリメタクリレート
 2PETM : ジペンタエリスリトールトリメタクリレート
 St : スチレン
 α -St : α -メチルスチレン
 AN : アクリロニトリル
 MMA : メチルメタクリレート
 BzMA : ベンジルメタクリレート

PUMA : ポリウレタンメタクリレート (共栄油脂化学工業(株)製の商品名 UA-101H)
 ADC : ジエチレングリコールジアリルカーボネート
 V65 : 2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)
 V60 : 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル
 IPP : ジイソプロピルパーオキシジカーボネート
 BIE : ベンゾインイソプロピルエーテル
 LPO : ラウロイルパーオキシサイド
 BEH : t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート
 HMPBT : 2-(2ヒドロキシ-5-メチルフエニル)ベンゾトリアゾール
 MMP : 4-メタクリロイル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン

特許出願人 日本触媒化学工業株式会社

第1頁の続き

⑤Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号
G 02 B 1/04		7102-2G
// C 08 F 216/12	MLA	6904-4J
218/00	MLE	6904-4J
220/42	MMY	8620-4J

⑦発明者 山本 哲也 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会社中央研究所内
 ⑦発明者 高谷 詔夫 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会社中央研究所内